

(11)Publication number : 2002-052829
(43)Date of publication of application : 19.02.2002

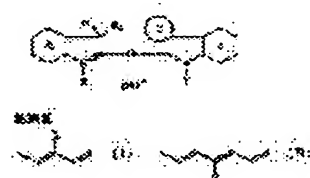
B41M 5/26
C09B 23/00
G11B 7/24

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(72)Inventor : YANO TORU
TAKAHATA YOSHINORI
OYA KEIJI

Priority number : 2000165004 Priority date : 01.06.2000 Priority country : JP

SOLUTION: The optical recording material comprises a compound represented by the formula, (wherein a ring A and a ring B are each a benzene ring or a naphthalene ring which may have a substituent, a ring C is an organic group which may contain an oxygen, a sulfur or a nitrogen atom of 3 to 6-membered ring or may contain a substituent, R1 and R2 are each a 1-4C alkyl group or a group which may form a ring by coupling, R1 and R2 and the ring formed of carbon atoms bonding with them and the ring C which may be the same or different, Q is a bond group (I) or (II), X is a hydrogen atom or a halogen atom, Y is independently organic group, Anm- is an m-valent anion, m is an integer of 1 or 2, and p is a coefficient for holding neutral in charge).

[illegible]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-52829

(P2002-52829A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
B 4 1 M 5/26		C 0 9 B 23/00	L 2 H 1 1 1
C 0 9 B 23/00		G 1 1 B 7/24	5 1 6 4 H 0 5 6
G 1 1 B 7/24	5 1 6	B 4 1 M 5/26	Y 5 D 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-136366(P2001-136366)

(22) 出願日 平成13年5月7日 (2001.5.7)

(31) 優先権主張番号 特願2000-165004(P2000-165004)

(32) 優先日 平成12年6月1日 (2000.6.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000387
旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 矢野 亨
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 高畑 義徳
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

(74) 代理人 100076532
弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

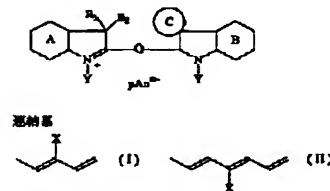
(54) 【発明の名称】 光学記録材料

(57) 【要約】

【課題】 620～830nmのレーザによる光学記録媒体に合致した、特にDVD-RとCD-R規格に適したインドシアニン系化合物からなる光学記録材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式で表される化合物からなることを特徴とする光学記録材料。

【化1】



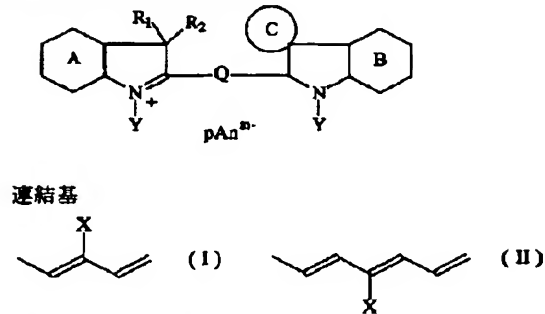
(式中、環A及び環Bは、置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、環Cは、3～6員環の飽和、不飽和、窒素原子を含んでもよく、置換基を有してもよい有機基を表し、R₁及びR₂は、炭素数1～4のアルキル基又は連結して環を形成してもよい基を表し、R₁、R₂及びこれらが結合している炭素原子で形成される環と環Cは同一でも異なってもよい；Qは、連結基(I)又は(II)を表し、Xは、水素原子又はハロゲン原子を表し、Yは、各々独立に有機基を表し、An^{m+}は、m価のアニオンを表し、mは、1又は2の整数を表し、pは、電荷を中性に保つ係数を表す)

【特許請求の範囲】

*とを特徴とする光学記録材料。

【請求項1】 下記一般式で表される化合物からなるこ*

【化1】



(式中、環A及び環Bは、置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、環Cは、3～6員環の酸素、硫黄、窒素原子を含んでもよく、置換基を有してもよい有機基を表し、 R_1 及び R_2 は、炭素数1～4のアルキル基又は連結して環を形成してもよい基を表し、 R_1 、 R_2 及びこれらが結合している炭素原子で形成される環と環Cは同一でも異なってもよい；Qは、連結基(I)又は(II)を表し、Xは、水素原子又はハロゲン原子を表し、Yは、各々独立に有機基を表し、 $A n^{m-}$ は、m価のアニオンを表し、mは、1又は2の整数を表し、pは、電荷を中性に保つ係数を表す)

【請求項2】 上記Qが、連結基(I)である請求項1に記載の光学記録材料。

【請求項3】 上記Qが、連結基(II)である請求項1に記載の光学記録材料。

【請求項4】 上記Xが、水素原子である請求項1～3のいずれかに記載の光学記録材料。

【請求項5】 上記環Cが、シクロヘキサン-1, 1-ジイルである請求項1～4のいずれかに記載の光学記録材料。

【請求項6】 基体上に、請求項1～5のいずれかに記載の光学記録材料からなる薄膜を形成したことを特徴とする光学記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報をレーザ等による熱的情報パターンとして付与することにより記録する光学記録媒体に使用される光学記録材料に関し、詳しくは、可視及び近赤外領域の波長を有し、かつ低エネルギーのレーザ等により高密度の光学記録及び再生が可能な光学記録媒体に使用される光学記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】光学記録媒体は、一般に記憶容量が大きく、記録又は再生が非接触で行われる等の優れた特徴を有することから広く普及している。WORM、CD-R、DVD-R等の追記型の光ディスクでは記録層の微少面積にレーザを集光させ、記録層の性状を変えて記録し、未記録部分との反射光量の違いによって再生を行っている。

【0003】光ディスクに代表される光学記録媒体の記録層には、記録層を形成するのが容易なので、有機系の色素が使用されており、特にインドシアニン系の化合物が感度が高く、高速化に対応できることから検討されている。

【0004】現在、上記の光ディスクにおいては、記録及び再生に用いる半導体レーザの波長は、620～830nmの範囲である。例えば、DVD-Rの規格は、635nm、650nm、660nmであり、CD-Rの規格は780nmである。これらの光ディスクに対応したインドシアニン系の化合物は、例えば、特開昭59-55795号公報、特開平7-329424号公報、W098/34988号公報、特開平11-34499号公報、特開2000-108510号公報等に報告されている。

【0005】しかし、上記のインドシアニン系の化合物の吸収波長は、上記の光ディスクの規格に対して、短波長側にずれており、合致しているとは言えなかった。

【0006】光ディスクに用いられているインドシアニン化合物をスピンコート等により薄膜にした記録層の400～800nmにおける吸収スペクトルには、2つのピークがある。短波長側のピークは、分子間の相互作用により多量化した分子に由来するものであり、長波長側のピークは、多量化していない分子に由来するものであると言われている。記録層には、記録に用いられるレーザの波長に対して十分な強度の吸収が必要であり、これは、長波長側のピークに依存している。従来のインドシアニン系の化合物を用いた記録層は、620～830nm

mの光に対して吸収が不足しており、この領域の記録光に対して感度が小さいという問題点がある。

【0007】従って、本発明の目的は、620～830nmのレーザによる光学記録媒体に合致した、特にDVD-RとCD-R規格に適したインドシアニン系化合物からなる光学記録材料を提供することにある。

【0008】

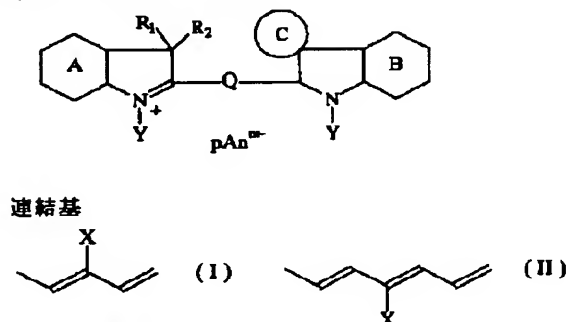
【課題を解決するための手段】本発明者等は、620～830nmの光に対する感度を大きくするには、分子間の相互作用を低減させて、多量化していない分子の割合を大きくして長波長側のピークを大きくさせるか、吸収*

*全体を適度に長波長側にシフトさせることが有効であると考え、検討を重ねた結果、特定の分子構造を有するインドシアニン化合物が、上記課題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

【0009】本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、下記一般式で表される化合物からなることを特徴とする光学記録材料、及び基体上に該光学記録材料からなる薄膜を形成したことを特徴とする光学記録媒体を提供するものである。

【0010】

【化2】



(式中、環A及び環Bは、置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環を表し、環Cは、3～6員環の酸素、硫黄、窒素原子を含んでもよく、置換基を有してもよい有機基を表し、R₁及びR₂は、炭素数1～4のアルキル基又は連結して環を形成してもよい基を表し、R₁、R₂及びこれらが結合している炭素原子で形成される環と環Cは同一でも異なってもよい；Qは、連結基(I)又は(II)を表し、Xは、水素原子又はハロゲン原子を表し、Yは、各々独立に有機基を表し、An^{m-}は、m価のアニオンを表し、mは、1又は2の整数を表し、pは、電荷を中性に保つ係数を表す)

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0012】本発明の光学記録材料は、上記一般式で表されるように、分子中にスピロ環Cが導入されたインドシアニン化合物からなることが特徴である。

【0013】本発明に係るインドシアニン化合物は、上記のスピロ環Cの効果により、DVD-R及びCD-R規格の波長のレーザを用いる光学記録媒体に適した光学記録層を与えるものであり、その分子構造は、光学記録に用いるレーザ波長に適合させるために適宜選択されるものである。上記一般式において、Qが連結基(I)で表されるものであるトリメチンインドシアニン化合物の吸収波長は、DVD-R規格に適合し、Qが連結基(II)で表されるものであるペンタメチンインドシアニン化合物の吸収波長は、CD-R規格に適合する。

【0014】上記一般式において、環A及び環Bで表される置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環

の置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル等のアルキル基、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ第三ブチルフェニル、2,5-ジ第三ブチルフェニル、2,6-ジ第三ブチルフェニル、2,4-ジ第三ブチルフェニル、2,4-ジクミルフェニル、ビフェ

ニル、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等のアリール含有基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、第二ブトキシ、第三ブトキシ等のアルコキシ基、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、第二ブチルチオ、第三ブチルチオ等のアルキルチオ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。環Cで表される3~6員環の酸素、硫黄、窒素原子を含んでもよく、置換基を有してもよい有機基としては、シクロプロパン-1, 1-ジイル、シクロブタン-1, 1-ジイル、2, 4-ジメチルシクロブタン-1, 1-ジイル、3-ジメチルシクロブタン-1, 1-ジイル、シクロペンタン-1, 1-ジイル、シクロヘキサ-1, 1-ジイル、テトラヒドロピラン-4, 4-ジイル、チアン-4, 4-ジイル、ビペリジン-4, 4-ジイル、N-置換ビペリジン-4, 4-ジイル、モルホリン-2, 2-ジイル、モルホリン-3, 3-ジイル、N-置換モルホリン-2, 2-ジイル、N-置換モルホリン-3, 3-ジイル等が挙げられ、そのN-置換基としては、環Aで例示のものが挙げられる。R₁及びR₂で表される炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル等が挙げられる。R₁とR₂が連結して形成される3~6員環の酸素、窒素原子を含んでもよい有機基としては、環Cで例示のものが挙げられる。Xで表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。また、Yで表される有機基としては特に制限を受けず、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル等のアルキル基、ビニル、1-メチルエチニル、2-メチルエチニル、プロベニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、1-フェニルプロパン-3-イル等のアルケニル基、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブ

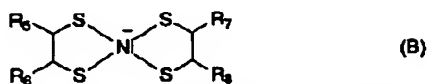
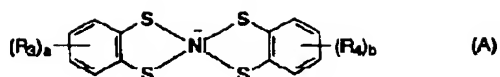
チルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2, 4-ジ第三ブチルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のアルキルアリール基、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等のアリールアルキル基等、それがエーテル結合、チオエーテル結合で中断されたもの、例えば、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、2-フェノキシエチル、2-メチルチオエチル、2-フェニルチオエチルが挙げられる。さらに、これらの基は、アルコキシ基、アルケニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0015】また、An⁻で表されるアニオンとしては、例えば、一価のものとして、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオン等のハロゲンアニオン；過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リンアニオン、六フッ化アンチモンアニオン、四フッ化ホウ素アニオン等の無機系アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン；オクチルリン酸アニオン、ドデシルリン酸アニオン、オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニルフェニルリン酸アニオン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスホン酸アニオン等の有機リン酸系アニオン等が挙げられ、二価のものとしては、例えば、ベンゼンジスルホン酸アニオン、ナフタレンジスルホン酸アニオン等が挙げられる。また、金属錯体化合物であるクエンチャーアニオンも必要に応じて用いることができる。

【0016】上記のクエンチャーアニオンとしては、特開昭60-234892号公報に記載されたようなアニオンが挙げられる。例えば、下記一般式(A)及び(B)で表されるアニオンが挙げられる。

【0017】

【化3】



(式中、 R_3 及び R_4 は各々独立にアルキル基又はハロゲン原子を表し、 a 及び b は各々0～3を表す； R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は各々独立にアルキル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基又はハロゲン化フェニル基を表す)

【0018】また、上記一般式において、環Cについては、シクロヘキサン-1, 1-ジイルであるものが、導入が容易で低コストであることから好ましく、Xについては、光学記録層の保存安定性がよいので水素原子が好ましい。

【0019】本発明に係る上記一般式において、Qが連

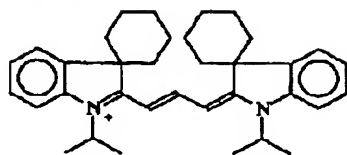
結基(1)で表されるものであるトリメチンシアニン化合物の具体例としては、下記化合物No. 1～24等が挙げられる。なお、以下の例示では、アニオンを省いたシアニン色素カチオンで示している。

【0020】

【化4】

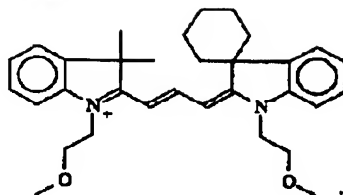
9

化合物No. 1

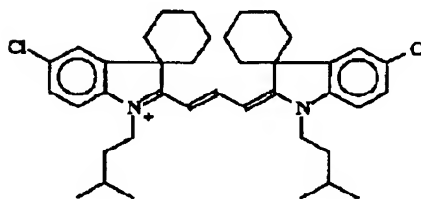


10

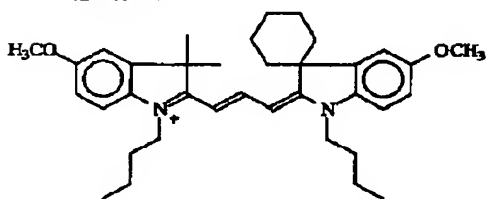
化合物No. 2



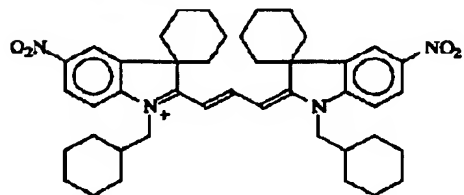
化合物No. 3



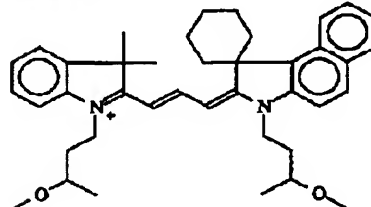
化合物No. 4



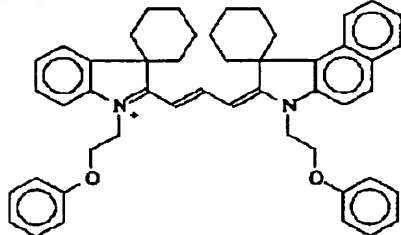
化合物No. 5



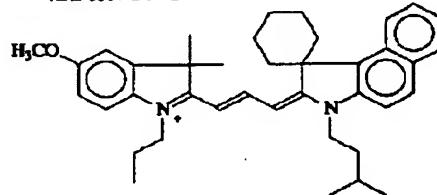
化合物No. 6



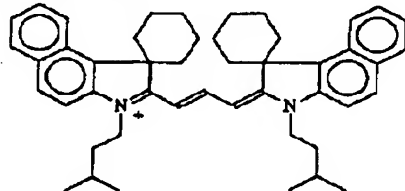
化合物No. 7



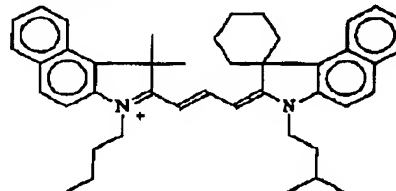
化合物No. 8

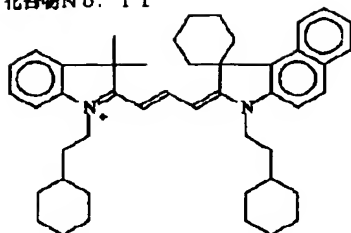


化合物No. 9

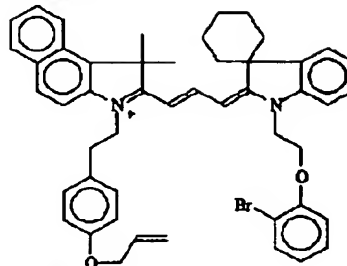


化合物No. 10



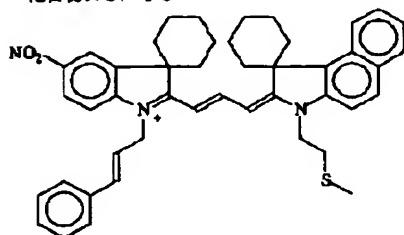
11
化合物No. 11

化合物No. 12

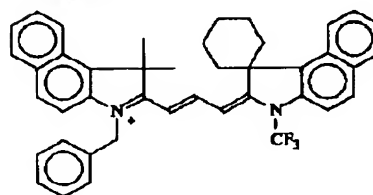


12

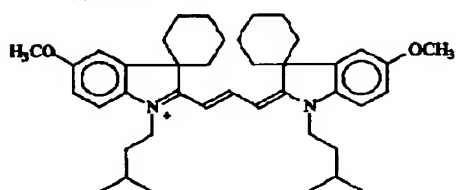
化合物No. 13



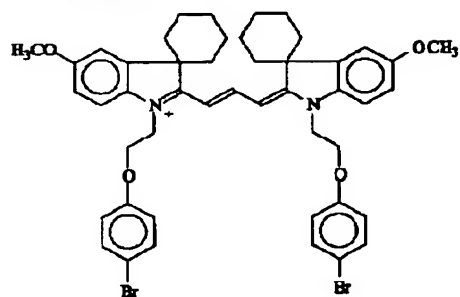
化合物No. 14



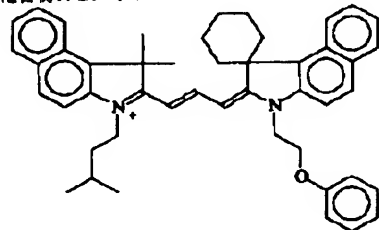
化合物No. 15



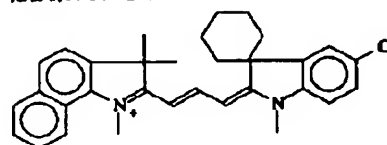
化合物No. 16



化合物No. 17

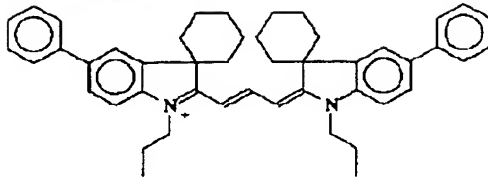


化合物No. 18

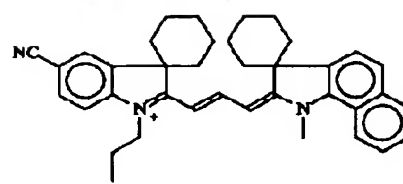


13

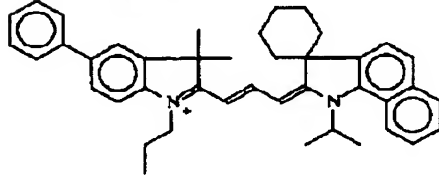
化合物No. 19



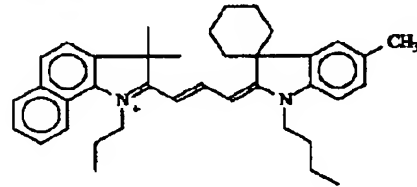
化合物No. 20



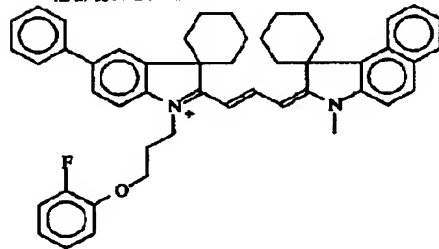
化合物No. 21



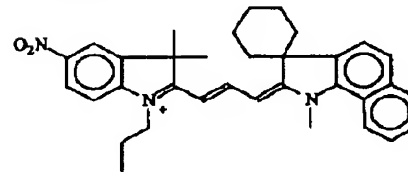
化合物No. 22



化合物No. 23



化合物No. 24



【0023】また、本発明に係る上記一般式において、Qが連結基(II)で表されるものであるペンタメチンシアニン化合物の具体例としては、下記化合物No. 25～48等が挙げられる。なお、以下の例示では、アニオ

ンを省いたシアニン色素カチオンで示している。

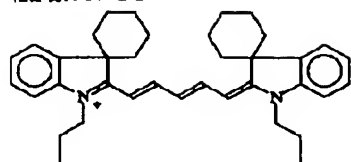
【0024】

【化7】

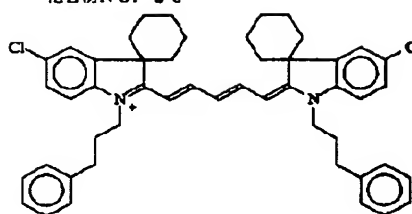
(9)

特開2002-52829

15
化合物No. 25

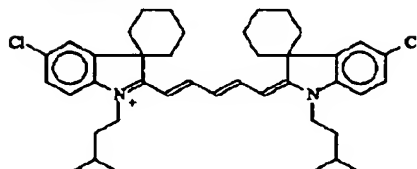


化合物No. 26

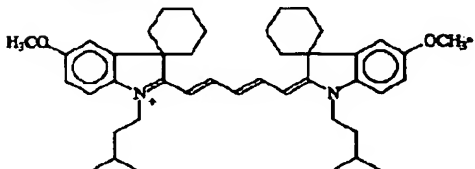


16

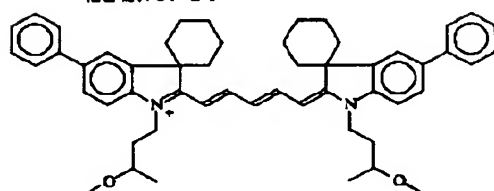
化合物No. 27



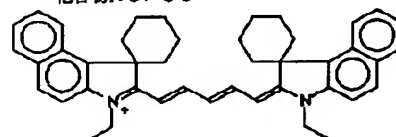
化合物No. 28



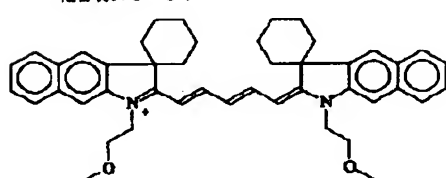
化合物No. 29



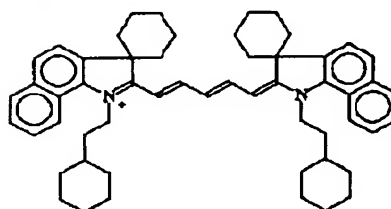
化合物No. 30



化合物No. 31



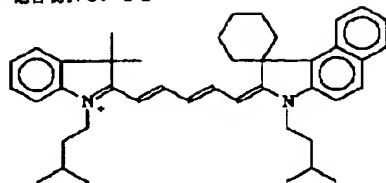
化合物No. 32



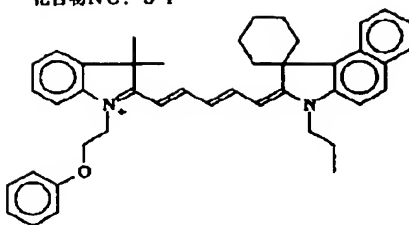
【0025】

【化8】

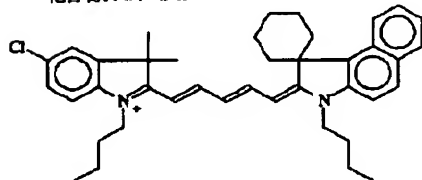
17
化合物No. 33



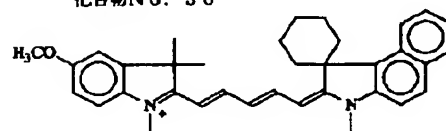
18
化合物No. 34



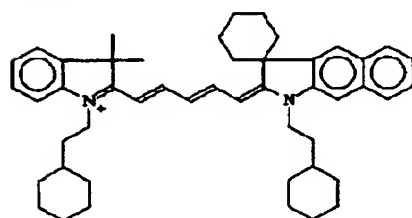
化合物No. 35



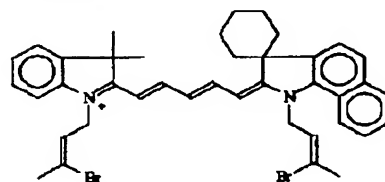
化合物No. 36



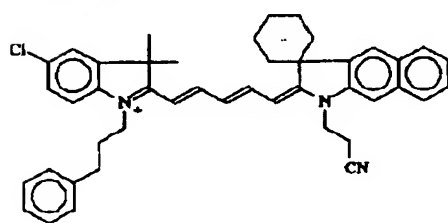
化合物No. 37



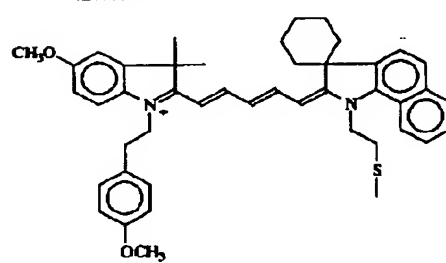
化合物No. 38

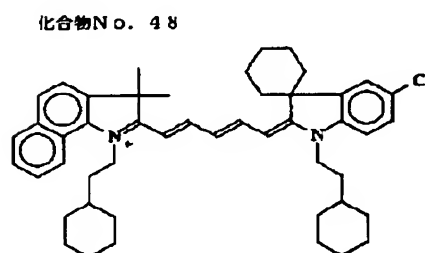
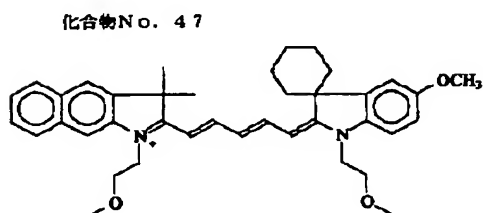
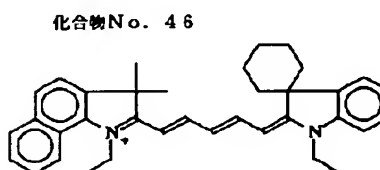
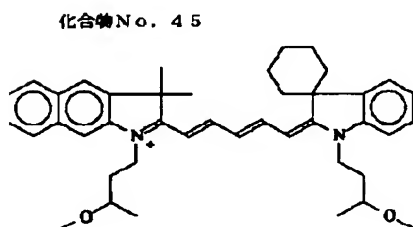
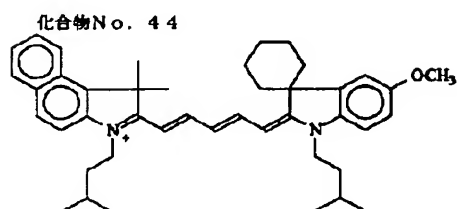
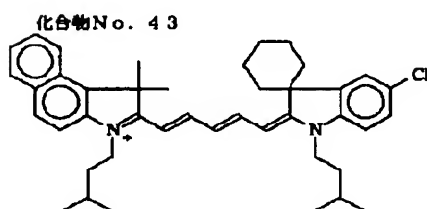
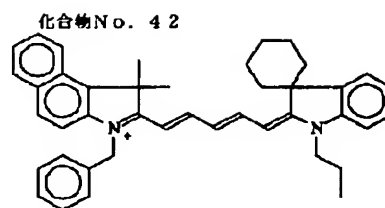
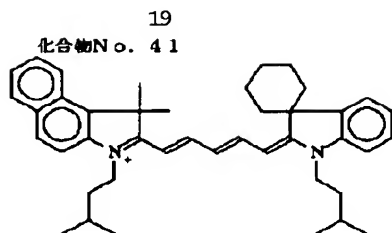


化合物No. 39



化合物No. 40





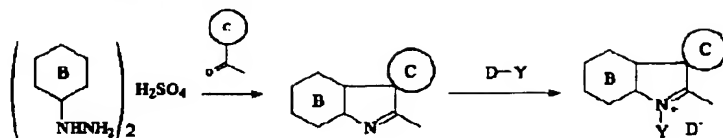
【0027】本発明に係る上記一般式で表される化合物は、その製造法によって制限を受けることなく、従来周知の方法に準じて製造することができる。例えば、該当する構造を有する環状化合物とトリメチン鎖を導入するためのブリッジ剤化合物とを反応剤により反応させた

後、必要に応じてアニオン交換を行うことで合成することができる。例えば、下記のルートで合成される。

【0028】

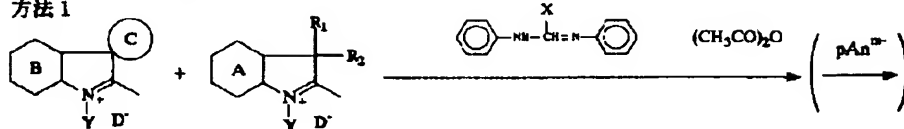
【化10】

21
インドレニン化合物の合成

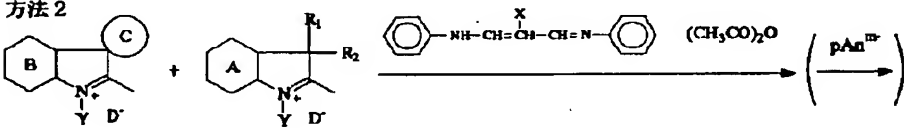


インドシアニン化合物の合成

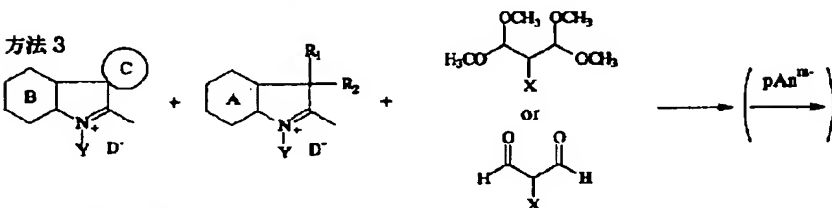
方法 1



方法 2



方法 3



(式中、環A、環B、環C、 R_1 、 R_2 、X、Y、 An^{m-} 、及びpは、上記一般

式(I)又は(II)と同様であり、Dは、ハロゲン、スルホニルオキシを表す)

【0029】上記のDで表されるハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、スルホニルオキシとしては、フェニルスルホニルオキシ、4-メチルスルホニルオキシ、4-クロロスルホニルオキシ等が挙げられる。

【0030】本発明に係る上記の化合物は、光学記録媒体の記録層として適用され、該記録層の形成にあたっては従来周知の方法を用いることができる。一般には、メタノール、エタノール等の低級アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコール等のエーテルアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール等のフッ化アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類等の有機溶媒に溶解した溶液を基体上に塗布することによって容易に形成することができる。

【0031】上記記録層の厚さは、通常、0.001~10 μ mであり、好ましくは0.01~5 μ mの範囲が適当である。上記記録層の形成方法は特に制限を受けず、例えばスピンコート法等の通常用いられる方法を用

いることができる。

【0032】本発明の光学記録材料を、光学記録媒体の記録層に含有させる際の該記録層に対する使用量は、好ましくは50~100重量%である。

【0033】また、上記記録層は、本発明の光学記録材料のほか、必要に応じて、シアニン系化合物、アゾ系化合物、フタロシアニン系化合物等の光学記録層に用いられる化合物、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート等の樹脂類を含有してもよく、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、ラジカル捕捉剤、ビット形成促進性、ビット制御性、分散剤、酸化防止剤、架橋剤、耐光性付与剤等を含有してもよい。

【0034】さらに、上記記録層は、一重項酸素等のクエンチャーとして芳香族ニトロソ化合物、アミニウム化合物、イミニウム化合物、ビスイミニウム化合物、遷移金属キレート化合物等を含有してもよい。これらは、記録層に対して好ましくは0~50重量%の範囲で使用される。

【0035】このような記録層を設層する上記基体の材質は、書き込み光及び読み出し光に対して実質的に透明なものであれば特に制限はなく、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の樹脂、ガラス等が用いられる。また、その形状は、用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト、ディスク

30

40

50

ク等の任意の形状のものが使用できる。

【0036】また、上記記録層上に、金、銀、アルミニウム、銅等を用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により反射膜を形成することもできるし、アクリル樹脂、紫外線硬化性樹脂等による保護層を形成することもできる。

【0037】本発明の光学記録材料は、書き込み、再生に620～830nmの波長の光を用いる光学記録媒体に好適であり、特にLD、CD、DVD、CD-R、DVD-R等の光ディスクに好適である。

【0038】

【実施例】以下、製造例及び実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0039】[製造例1]

<化合物No. 3の六フッ化リン塩の製造>

(Step 1) 窒素置換した反応フラスコに4-クロロフェニルヒドラジン硫酸塩34.5g、エタノール42.1gを仕込み、70℃まで加温してから、アセチルシクロヘキササン23.9gを15分で滴下した。さらに硫酸を2.7gを加え4時間反応させた後、エタノールを留去し、トルエン200mlを加えた溶液を洗浄水が中性になるまで水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥し、トルエンを除いて中間体(A₁)を40.2g得た。

【0040】(Step 2) 窒素置換した反応フラスコに、中間体(A₁)23.4gとヨウ化イソアミル19.8gを仕込み、125℃で3時間反応させた後、酢酸エチルを92.4gを滴下し、30分還流させ、冷却した。固相を濾取し、洗浄、乾燥を行い中間体(B₁)を16.0g得た。

【0041】(Step 3) 窒素置換した反応フラスコに、中間体(B₁)8.6g、N, N'-ジフェニルアミジン2.0g、ビリジン15.8g、無水酢酸3.1gを仕込み、120℃で2時間反応させた後、ジメチルホルムアミド14.7gに六フッ化リンカリウム7.4gを溶かした溶液を加え80℃で2時間反応させた。反応液を冷却後、クロロホルム100mlと水100mlを加え、油水分離して得られた油相について、5%六フッ化リンカリウム水溶液洗浄、水洗浄を行った。溶媒留去して得られた残渣をクロロホルム45.8g、メタノール92.1gの混合溶媒で晶析して得た結晶をメタノールで洗浄した後、乾燥させて目的物である化合物No. 3の赤金色の結晶5.0g(収率22.6%)を得た。

【0042】(分析)

①構造解析: ¹H-NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数) (0.96～0.99; d; 12) (1.53～2.13; m+m+m+m+m; 26) (4.13～4.17; t; 4) (6.37～6.42; d; 2) (7.53～7.

58; d; 2) (7.58～7.61; d; 2) (7.98; s; 1) (8.62～8.69; t; 1)

②光学的特性: クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

λ_{max} : 572nm, ϵ : 1.75×10^4

【0043】[製造例2]

<化合物No. 9の過塩素酸塩の製造>

(Step 1) 窒素置換した反応フラスコに2-ナフチルヒドラジン30.1g、エタノール94.8gを仕込み、70℃まで加温してから、アセチルシクロヘキササン48.0gを5分で滴下した。さらに硫酸を39.2gを加え3時間反応させた後、エタノールを留去し、トルエン500ml、20%水酸化ナトリウム水溶液200gを加え油水分離した。油相を洗浄水が中性になるまで水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥後、脱溶媒して得た残渣を60℃のトルエン94gで溶解させた溶液に、N-ヘキササン94gを加えて晶析を行い、結晶を濾取、乾燥して中間体(A₂)を31.6g得た。

【0044】(Step 2) 窒素置換した反応フラスコに、中間体(A₂)25.0gとヨウ化イソアミル23.8gを仕込み、110℃で4時間反応させた後、酢酸エチルを102.4gを滴下し30分還流させ、冷却した。固相を濾取し、洗浄、乾燥を行い中間体(B₂)を31.6g得た。

【0045】(Step 3) 窒素置換した反応フラスコに、中間体(B₂)13.5g、N, N'-ジフェニルアミジン3.0g、ビリジン23.8g、無水酢酸4.6gを仕込み、120℃で2時間反応させた後、メタノール20.2gに過塩素酸ナトリウム一水和物5.0gを溶かした溶液を加え、80℃で2時間反応させた。反応液を冷却後、メタノール10.0gで晶析して得た結晶をメタノール洗浄した後、乾燥させて目的物である化合物No. 9の緑色の結晶5.2g(収率10.7%)を得た。

【0046】(分析)

①構造解析: ¹H-NMR測定

(ケミカルシフトppm; 多重度; プロトン数) (0.93～0.96; d; 12) (1.54～2.20; m+m+m+m+m; 26) (4.42～4.47; t; 4) (6.56～6.70; d; 2) (7.52～7.57; m; 2) (7.63～7.80; m+m; 6) (8.05～8.14; m+s; 5) (8.31～8.34; d; 2)

②光学的特性: クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

λ_{max} : 615nm, ϵ : 0.899×10^4

【0047】[製造例3]

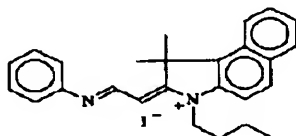
<化合物No. 10の過塩素酸塩製造>窒素置換した反応フラスコに上記中間体(B₂)13.8g、ビリジン23.7gを仕込み、50℃まで加温した系に無水酢

酸3. 1gに下記式の原料化合物5. 1gを溶解させた溶液を30分で滴下した後、70℃で2時間反応させた。この系に過塩素酸ナトリウム水和物3. 4g、メタノール35. 6gを加え1時間還流させた。反応系を冷却後、析出した結晶をメタノール、水で洗浄した後、乾燥させて目的物である紫色の結晶2. 6g（収率37. 3g）を得た。

【0048】

【化11】

原料化合物



【0049】（分析）

①構造解析：¹H-NMR測定

(0. 92~0. 96; t; 3) (1. 09~1. 14; d; 6) (1. 38~1. 49; m; 1) (1. 74~2. 01; m+m+m+m; 22) (4. 36~4. 41; m; 4) (6. 68~6. 72; d; 2) (6. 76~6. 80; d; 2) (7. 35~7. 57; m; 2) (7. 67~7. 80; m+m; 4) (8. 06~8. 16; m; 4) (8. 27~8. 57; m; 3)

②光学的特性：クロロホルム溶媒でのUVスペクトル測定

λ_{max} : 605 nm, ϵ : $1. 20 \times 10^5$

【0050】〔製造例4〕

<化合物No. 20の六フッ化リン塩の製造>

(Step 1) 窒素置換した反応フラスコに上記中間体(A₁) 11. 7g、ベンゼンスルホン酸モノフェニルプロピル13. 8g及びジメチルアセトアミド25. 5gを仕込み、125℃で3時間反応させた後、酢酸エチル50. 1gを滴下して30分還流させ、冷却した。固相を濾取し、洗浄、乾燥を行い、中間体(B₁) 13. 0g（収率50. 8%）を得た。

【0051】(Step 2) 窒素置換した反応フラスコに中間体(B₁) 5. 1g、1, 1, 3, 3-テトラメトキシプロパン0. 8g、ピリジン15. 8gを仕込み、100℃で6時間反応させた。クロロホルム30g、六フッ化リンカリウム2. 8g、水30gを加え、油水分離を行った。さらに水30gで3回水洗を行い、溶媒留去して得られた油状物にクロロホルム30gを加えて加熱溶解させ、メタノール60gを加えて冷却した。固相を濾取し、メタノール洗浄した後、乾燥させて緑色結晶1. 1g（収率25. 0%）を得た。

【0052】（分析）

①構造解析：¹H-NMR測定

(1. 56~2. 18; m+m+m+m+m; 24) (2. 70~2. 74; t; 4) (4. 16~4. 2

0; t; 4) (6. 19~6. 22; d; 2) (6. 46~6. 52; t; 1) (7. 14~7. 31; m+m; 10) (7. 41~7. 55; d+d; 4) (7. 91; s; 2) (8. 16~8. 22; t; 2)

②光学的特性：メタノール溶媒でのUVスペクトル測定
 λ_{max} : 664 nm, ϵ : $2. 48 \times 10^5$

【0053】〔製造例5〕

<化合物No. 21の六フッ化リン塩の製造>

(Step 1) 窒素置換した反応フラスコに上記中間体(A₁) 23. 4g、ベンゼンスルホン酸モノイソアミル25. 1g及びジメチルアセトアミド46. 2gを仕込み、125℃で3時間反応させた後、酢酸エチル92. 4gを滴下して30分還流させ、冷却した。固相を濾取、洗浄、乾燥を行い、中間体(B₁) 19. 1g（収率41. 3%）を得た。

【0054】(Step 2) 窒素置換した反応フラスコに中間体(B₁) 9. 9g、マロンアルデヒドビスフェニルイミン塩酸塩2. 6g、ピリジン15. 8g及び無水酢酸3. 1gを仕込み、70℃で4時間反応させた。クロロホルム30g、六フッ化リンカリウム5. 5g、水30gを加え、油水分離を行った。さらに水30gで3回水洗を行い、溶媒留去して得られた油状物にジメチルホルムアミド15. 8gを加えて加熱溶解させ、メタノール60gを加えて冷却した。固相を濾取し、メタノール洗浄した後、乾燥させて青緑色結晶4. 7g（収率60. 0%）を得た。

【0055】（分析）

①構造解析：¹H-NMR測定

(0. 97~0. 99; d; 12) (1. 50~2. 19; m+m+m+m+m; 26) (4. 10~4. 14; t; 4) (6. 26~6. 29; d; 2) (6. 61~6. 70; t; 1) (7. 45~7. 47; d; 2) (7. 54~7. 56; d; 2) (7. 92; s; 2) (8. 15~8. 21; t; 2)

②光学的特性：メタノール溶媒でのUVスペクトル測定
 λ_{max} : 662 nm, ϵ : $2. 78 \times 10^5$

【0056】〔製造例6〕

<化合物No. 22の過塩素酸塩の製造>

(Step 1) 窒素置換した反応フラスコに4-メトキシヒドラジン塩酸塩87. 3g及びエタノール100. 0gを仕込み、60℃まで加温した。発熱に注意しながらシクロヘキシルメチルケトン66. 2gを滴下し、2時間還流させた後、トルエン200. 0gを加え、水200. 0gにて3回油水分離を行った。トルエン相を還流脱水した後、脱溶媒を行い、中間体(A₁) を108. 7g（収率94. 8%）を得た。

【0057】(Step 2) 窒素置換した反応フラスコに中間体(A₁) 22. 9g、ベンゼンスルホン酸モノイソアミル27. 4g及びジメチルアセトアミド45. 8gを仕込み、120℃で2時間反応させた。酢酸エチ

ル91.5gを滴下して30分還流させ、室温まで冷却した。固相を濾取、洗浄、乾燥を行い、中間体(B₅) 36.1g(収率73.4%)を得た。

【0058】(Step3)窒素置換した反応フラスコに中間体(B₅) 19.7g、マロンアルデヒドビスフェニルイミン塩酸塩5.2g、ピリジン31.6g及び無水酢酸6.7gを仕込み、70℃で3時間反応させた。クロロホルム60g、過塩素酸ナトリウム一水和物6.1g、水60.0gを加え、油水分離を行った。さらに水60.0gで3回水洗を行い、溶媒留去して得られた油状物にジメチルホルムアミド40.0gを加えて加熱溶解させ、メタノール80.0gを加えて冷却した。固相を濾取し、メタノール洗浄した後、乾燥させて緑色結晶6.0g(収率40.8%)を得た。

【0059】(分析)

①構造解析: ¹H-NMR測定

(0.97~0.99; d; 12) (1.51~2.19; m+m+m+m+m; 26) (4.08~4.12; t; 4) (6.16~6.19; d; 2) (6.50~6.56; t; 1) (7.03~7.06; d; 2) (7.34~7.36; d; 2) (7.40; s; 2) (8.03~8.10; t; 2)

※

* ②光学的特性: メタノール溶媒でのUVスペクトル測定
λ_{max}: 679nm, ε: 2.09×10⁵

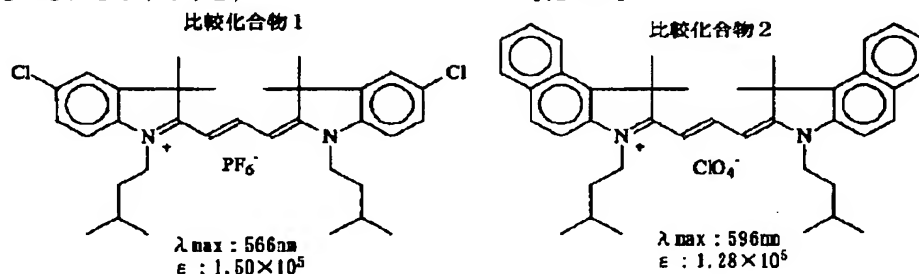
【0060】[実施例1]

<記録媒体の製造及び評価>チタンキレート化合物(T-50: 日本曹達社製)を塗布、加水分解して下地層(0.01μm)を設けた直径12cmのポリカーボネートディスク基板上に、上記で得た化合物No. 3の六フッ化リン塩、No. 9及びNo. 10の過塩素酸塩、並びに下記に示した比較化合物1及び2の2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール溶液(濃度2%)をスピンコーティング法にて塗布し、厚さ100nmの記録層を形成し光学記録媒体を得た。

【0061】これらの光学記録媒体についてUVスペクトル吸収の測定による評価を行った。評価は、各記録媒体のλ_{max}の強度1に対する相対強度で行った。この値が0.15より小さいと記録及び読み込みの特性が悪化し、0.45を超えると記録層の耐光性が悪くなり、記録の保存安定性が悪くなるので0.15~0.45が好適な範囲である。結果を表1及び表2に記す。尚、表中に好適な範囲にあるものについては○で示した。

【0062】

【化12】



【0063】

※ ※【表1】

インドレニン系トリメチンインドシアニン化合物の評価

光学記録材料	λ _{max} nm	620nmの 相対強度	635nmの 相対強度
化合物No. 3 六フッ化リン塩	588	0.20 ○	0.15 ○
比較化合物1	576	0.11	0.08

【0064】上記の表1より、化合物No. 3の六フッ化リン塩を用いた光学記録材料は、620~635nm波長域で優れた特性を示すことが確認できた。

★【0065】

【表2】

★40

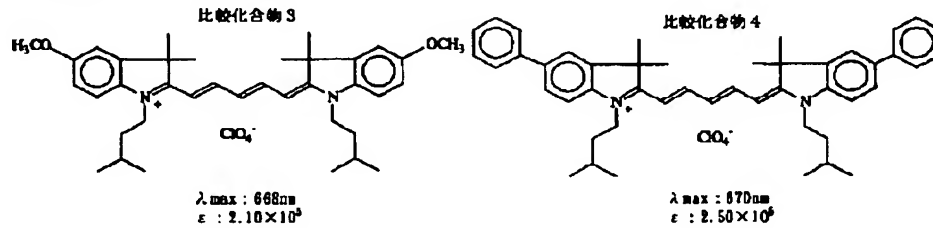
ベンゾインドレニン系トリメチンインドシアニン化合物の評価

光学記録材料	λ _{max} nm	650nmの 相対強度	660nmの 相対強度	690nmの 相対強度
化合物No. 9 過塩素酸塩	631	0.67	0.40 ○	0.16 ○
化合物No. 10 過塩素酸塩	622	0.35 ○	0.23 ○	0.12
比較化合物2	611	0.15 ○	0.12	0.07

【0066】上記の表2より、化合物No. 9の過塩素酸塩を用いた光学記録媒体が660~690nmの波長

域で優れた特性を示すことが確認できた。また、化合物No. 10の過塩素酸塩を用いた光学記録媒体が650～660nmの波長域で優れた特性を示すことが確認できた。尚、650nmにおける比較化合物2と化合物No. 10の過塩素酸塩を用いた光学記録材料を比較すると、その相対強度から化合物No. 10の過塩素酸塩を用いたものが優れている。

【0067】【実施例2】



【0069】

※ ※【表3】

ペンタメチンインドシアニン化合物の評価

光学記録材料	λ _{max} nm	780nmの 相対強度
化合物No. 22過塩素酸塩	719	0.28 ○
化合物No. 23過塩素酸塩	723	0.31 ○
化合物No. 27過塩素酸塩	725	0.40 ○
比較化合物3	710	0.14
比較化合物4	712	0.14

【0070】上記の表3より、化合物No. 22、No. 23及びNo. 27の過塩素酸塩を用いた光学記録媒体がC-D-Rの規格である780nmの波長域で優れた特性を示すことが確認できた。

★【0071】

【発明の効果】本発明によって、光学記録媒体に合致したインドシアニン系化合物からなる光学記録材料を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 大矢 桂二
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H111 FB43
4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 CE06
DD03
5D029 JA04 JB28